

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

=> s de19738843/pn

L5 **1 DE19738843/PN**

=> d ab

L5 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AK AB DE 19738843 A UPAB: 19980421 ABEQ treated as Basic
Production of a ZnS:Mn phosphor layer comprises forming the ZnS:Mn
phosphor layer on a substrate using an ALE process using an organozinc
compound, hydrogen sulphide or organosulphur compound, and an
organomanganese or complex organic manganese compound.

USE - In thin film electroluminescent components.

ADVANTAGE - The process is simplified.

Dwg.2/4

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 197 38 843 A 1 ✓

51 Int. Cl. B:
H 05 B 33/10
H 05 B 33/14
C 09 K 11/56

21 Aktenzeichen: 197 38 843.4
22 Anmeldetag: 5. 9. 97
43 Offenlegungstag: 12. 3. 98

Vorlage	Anlage	B1527H
Hauptnummer		
Eing.: 14. JUL 2000		
PA. Dr. Peter Fiebling		
Bearb.	Vorgelegt	

Y: Ansprüche 24, 26-31

DE 197 38 843 A 1

30 Unionspriorität:
983587 11.09.96 FI
71 Anmelder:
Planar International Oy Ltd., Espoo, FI
74 Vertreter:
Fuchs, Mehler, Weiß, 65189 Wiesbaden

72 Erfinder:
Soininen, Erkki Lauri, Espoo, FI; Härkönen, Gitta,
Espoo, FI; Lahonen, Marja, Espoo, FI; Törnqvist,
Runar, Kauniainen, FI; Viljanen, Juha, Espoo, FI

54 Verfahren zum Aufbauen einer ZnS: Mn-Leuchtstoffschicht zur Verwendung in
Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Komponenten

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbauen einer
ZnS:Mn-Leuchtstoffschicht, die für die Verwendung in
Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Komponenten geeignet ist.
Gemäß dem Verfahren wird die ZnS:Mn-Leuchtstoffschicht
auf einem Substrat mittels des ALE-Verfahrens unter Ver-
wendung von flüchtigen Zink-, Schwefel- und Manganver-
bindungen als den Ausgangsstoffen aufgebaut. Erfindungs-
gemäß wird eine Organozinkverbindung wie Diethylzink oder
Dimethylzink als Ausgangsstoff für Zink verwendet, Schwe-
felwasserstoff oder eine Organoschwefelverbindung wird als
Ausgangsstoff für Schwefel verwendet und eine Organo-
manganverbindung oder komplexe organische Manganver-
bindung wird als Ausgangsstoff für Mangan verwendet. Die
Erfindung stellt eine Display-Komponente mit steuerspan-
nungssymmetrischer Lichtemission und stabilen Eigenschaf-
ten für Luminanzniveau und Einschaltspannung bereit.

DE 197 38 843 A 1

2764

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 zum Aufbauen einer ZnS:Mn-Leuchtstoffschicht bzw. -Leuchtschicht, die zur Verwendung in anorganischen Dünnfilm-Elektrolumineszenz-Komponenten geeignet ist.

Gemäß dem Verfahren wird die ZnS:Mn-Leuchtstoffschicht auf einem Substrat mittels der ALE-Technik gezüchtet bzw. aufgebaut, bei der flüchtige (d. h. gasförmige oder verdampfbare Zink-, Schwefel- und Manganverbindungen als Vorstufen bzw. Ausgangsstoffe zur Herstellung der abzuscheidenden Schicht verwendet werden.

Flache Elektrolumineszenz-Anzeigen bzw. -Displays werden in Anwendungen eingesetzt, bei denen ein weiter Blickwinkel, ein breiter Temperaturbereich und eine robuste Vorrichtungsstruktur erforderlich sind. Das bedeutendste Elektrolumineszenz-Leuchtstoffmaterial ist mit Mangan dotiertes Zinksulfid (ZnS:Mn), das herkömmlicherweise in sämtlichen monochromen Elektrolumineszenz-Displays, die gelbes Licht emittieren, verwendet wird. Polychrome Elektrolumineszenz-Displays, die Rot und Grün emittieren, beruhen ebenfalls auf demselben Leuchtstoffmaterial, wobei die rote und die grüne Farbe durch Filtration aus dem Emissionsspektrum von ZnS:Mn erhalten wird.

Dünnfilm-Elektrolumineszenzschichten (thin-film electroluminescent layers, TFEL) aus ZnS:Mn sind auf diesem Gebiet bereits durch verschiedene Verfahren hergestellt worden: Verdampfen, Sputtering, Gasphasenabscheidung metallorganischer Stoffe (MOCVD) und Atomlagenepitaxie (atomic layer epitaxy, ALE). Von diesen Verfahren werden das Verdampfen und ALE bei der kommerziellen Herstellung von TFEL-Displays verwendet. In einem industriellen Verfahren sind sowohl die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens als auch die Leistung bzw. Eigenschaften der so erhaltenen dünnen ZnS:Mn-Elektrolumineszenzschicht entscheidend.

Von den Gasphasenabscheidungsverfahren werden MOCVD und ALE am meisten angewendet. Beim MOCVD-Verfahren werden die Ausgangsstoffe simultan in den Reaktor eingeführt. Der Mechanismus des Schicht- bzw. Filmwachstums basiert im Prinzip auf der Pyrolyse der Ausgangsstoffe an der Substratoberfläche, wodurch die Massenströmungsrate der Ausgangsstoffe eingestellt werden kann, um die Wachstumsrate des Films bzw. der Schicht wesentlich zu kontrollieren bzw. zu steuern. Beim ALE-Verfahren werden die Ausgangsstoffe sequentiell in den Reaktor gepulst. Hierbei beruht der Wachstumsmechanismus nicht auf Pyrolyse, sondern statt dessen auf Austauschreaktionen auf der Substratoberfläche. Auf diese Weise erhält man eine sich selbst begrenzende Wachstumsrate, d. h. die Wachstumsrate ist unabhängig von der Massenströmungsrate der Ausgangsstoffe. Daher ist es beim MOCVD-Verfahren schwieriger, eine gute Gleichförmigkeit der abgeschiedenen Schicht zu erreichen, was erklärt, warum dieses Verfahren bei der Produktion von Komponenten bzw. Bauteilen mit dünnen ZnS:Mn-Elektrolumineszenz-Schichten in großem Maßstab nicht verwendet worden ist. Im Gegensatz dazu ist die Vorgehensweise beim ALE-Verfahren eindeutig davon verschieden, wodurch dünne Schichten bzw. Filme, die mittels dieses Verfahrens hergestellt wurden, ausreichend gleichförmige Dicken und Zusammensetzungen für die kommerzielle Herstellung von Elektrolumineszenz-Displays aufweisen.

Herkömmlicherweise sind die besten mit dem ALE-Verfahren hergestellten dünnen ZnS:Mn-Elektrolumineszenz-Schichten unter Verwendung von Zinkchlorid, Manganchlorid und Schwefelwasserstoff als Ausgangsstoffe hergestellt worden, wobei die Oberflächentemperatur des Substrates im Bereich von 500 bis 520°C (vergleiche FI-Patentschrift Nr. 86995) lag. Dasselbe Verfahren wird auch bei der industriellen Herstellung von Elektrolumineszenz-Displays verwendet. Hierbei wird die Substratoberfläche alternierend Reaktionen mit Zinkchlorid und Schwefelwasserstoff unterzogen, wobei eine an der Oberfläche adsorbierte molekulare Zinkchloridschicht mit dem Schwefelwasserstoff unter Bildung von Zinksulfid reagiert [J. Hyvärinen, M. Sonninen und R. Törnquist: Journal of Cryst. Growth, Bd. 86 (1988), S. 6951].

Bis heute sind Hunderttausende von ZnS:Mn-Dünnfilm-Elektrolumineszenz-Displays mittels des ALE-Verfahrens erfolgreich hergestellt worden, wobei Chloride als Ausgangsstoffe zum Abscheiden von ZnS:Mn verwendet wurden. Diese herkömmliche Technik weist jedoch einige offensichtliche Nachteile auf. Ein Beispiel dafür ist die asymmetrische Lichtemission der ZnS:Mn-Elektrolumineszenz-Struktur. Dieses Phänomen wird in der beigefügten Fig. 1a erklärt. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, erzeugt eine Polarität der Pixel-Spannung eine höhere Lichtemission als die andere Polarität. In der Praxis setzt dies der Verwendung der Frequenzmodulation bei der Bildung verschiedener Graustufen auf einem Elektrolumineszenz-Display Grenzen, da bei niedrigen Antriebs- bzw. Steuerfrequenzen aufgrund der asymmetrischen Lichtemission ein sichtbares Flackern des emittierten Lichtes auftritt.

Hauptsächlich aufgrund des niedrigen Dampfdruckes von Manganchlorid setzt das Chloridverfahren eine Substrattemperatur von mindestens 500°C voraus. Diese Temperatur liegt bereits sehr nahe an dem Erweichungspunkt von Sodakalkglas. Da ein Sodakalkglas-Substrat aus ökonomischen Gründen bevorzugt ist, muß die Verfahrenstemperatur nahe bei 500°C (im Bereich von 500 bis 520°C) gehalten werden, obwohl bei einer höheren Temperatur Schichten mit besserer Leistung und besseren Eigenschaften erhalten werden könnten. Da Sodakalkglas bereits im herkömmlicherweise verwendeten Temperaturbereich erweicht, verursacht dieses Phänomen beim Herstellungsprozeß von EL-Displays zusätzliche Kosten.

Sowohl für die Handhabung von Zink- als auch Manganchlorid muß die ALE-Abscheidungsanordnung mit Sublimationsquellen versehen sein, die sowohl schwer zu handhaben als auch schwierig zu kontrollieren sind. Da darüber hinaus Zinkchlorid, das die Matrix der Dünnschichtverbindung bildet, von den beiden Ausgangsstoffen mit einer höheren Rate verbraucht wird, ist Zinkchlorid offensichtlich dasjenige, das mehr Probleme verursacht.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, die Nachteile der zuvor beschriebenen Technik zu überwinden und eine gänzlich neue Vorgehensweise für den Aufbau von Mangan-dotierten Zinksulfid-Leuchtstoffschichten zur Verwendung in Elektrolumineszenz-Display-Komponenten zur Verfügung stellen. Ein besonderes Ziel der Erfindung ist es, die Leistung bzw. die Eigenschaften von dünnen ZnS:Mn-Elektrolumineszenzschichten bzw. -filmen, die durch ALE hergestellt wurden, zu verbessern und das Herstellungsverfahren solcher dünnen Schichten bzw. Filme zu vereinfachen.

Das Ziel der Erfindung wird erreicht durch die Ver-

wendung von Organozinkverbindungen als den flüchtigen Zinkverbindungen und Organomanganverbindungen oder komplexen organischen Manganverbindungen als den Manganverbindungen in dem Verfahren.

Die Abscheidung von dünnen ZnS:Mn-Schichten aus einer komplexen organischen Manganverbindung, die bei ALE als Ausgangsstoff verwendet wird, ist in der Technik bekannt. Beispielsweise sind unter Laborbedingungen dünne ZnS:Mn-Schichten unter Verwendung von Zinkoxyacetat, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadionato)mangan(III) [Mn(thd)₃] und Schwefelwasserstoff aufgebaut worden (M. Tammenmaa, T. Koskinen, L. Hiltunen, M. Leskelä und L. Niinistö: Growth of ZnS Films Using Zinc Acetate as Zinc Source and Manganese and Lanthanoid- β -diketonates as Activator Sources, First Symposium on Atomic Layer Epitaxy, S. 18f VTT, Espoo, Finnland, 1984). Obwohl dünne Schichten mittels des in der zitierten Veröffentlichung beschriebenen Verfahrens hergestellt worden sind, werden in der Veröffentlichung keine eigentlichen EL-Dünnschicht- bzw. -Dünnschicht-Strukturen diskutiert. Es hat sich herausgestellt, daß der Lichtausstoß von gemäß der Veröffentlichung von Tammenmaa et al. hergestellten dünnen Schichten ziemlich gering bleibt und darüber hinaus die Lichtemission bei unterschiedlichen Polaritäten der Steuerspannung asymmetrisch ist.

Das Wachstum bzw. der Aufbau undotierter Zinksulfid- (und Zinkselenid-) Schichten aus Dimethylzink oder Diethylzink und Schwefelwasserstoff (Selenwasserstoff) mittels des ALE-Verfahrens wird in einer Reihe von Veröffentlichungen diskutiert (vgl. z. B. A. Yoshikawa, T. Okamoto, H. Yasuda, S. Yamaga und H. Kansai: "MBE-like" and "CVD-like" Atomic Layer Epitaxy of ZnSe in MOMBE System, Journal of Cryst. Growth, Bd. 101 (1990), S. 86; Y. Wu, T. Toyoda, Y. Kawakami, Sz. Fujita und Sg. Fujita: Atomic Layer Epitaxy of ZnS on GaAs Substrates by Metalorganic Molecular Beam Epitaxy, Japan. Journal of Appl. Phys., Bd. 29 (1990), S. L727; N. Shibata und A. Katsui: Monolayer Epitaxy of ZnSe on GaAs Substrates by Alternating Adsorption of Diethylzinc and Hydrogenselenide, Journal of Cryst. Growth, Bd. 101 (1990), S. 91; I. Bhat und S. Akram: Atomic Layer Epitaxial Growth of ZnSe Using Dimethylzinc and Hydrogen Selenide, Journal of Cryst. Growth, Bd. 138, S. 127 (1994)). Diese Techniken werden zur Herstellung von dünnen ZnS:Mn-Schichten nicht verwendet, ganz zu schweigen von EL-Dünnschichtstrukturen auf der Basis von ZnS:Mn.

Unerwarteterweise ist nun gefunden worden, daß wenn Mangan-dotierte Zinksulfid-Leuchtstoffschichten mittels ALE für Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Komponenten aufgebaut werden, eine besonders vorteilhafte Struktur erhalten wird, wenn das Zinkchlorid oder alternativ das Zinkoxyacetat, das in der Veröffentlichung von Tammenmaa et al. angegeben wird, welche herkömmlicherweise als Ausgangsstoff für Zink verwendet werden, durch eine Organozinkverbindung ersetzt werden. Am vorteilhaftesten ist der Ausgangsstoff für Zink hierbei eine einfache Zinkalkylverbindung. Im Stand der Technik ist Diethylzink bei dem MOCVD-Verfahren für die Herstellung von ZnS-Filmen guter Kristallinität verwendet worden [vgl. Migata, M., Kanehisa, O., Shiki, M. und Yamamoto, H.: The Preparation of ZnS:Mn Electroluminescent Layers by MOCVD Using New Manganese Sources, J. Crystal Growth 93 (1988), S. 686-691]. In Verbindung mit der vorliegenden Erfindung ist unerwarteterweise gefunden worden, daß Organozinkverbindungen beim ALE-Verfahren zur Her-

stellung von Dünnschicht- bzw. Dünnschichtstrukturen mit äußerst vorteilhaften Alterungseigenschaften und einer steuerspannungssymmetrischen Lichtemission verwendet werden können. In der Veröffentlichung von Migata et al ist kein Hinweis zu finden, daß derartige Eigenschaften beim MOCVD-Verfahren bei Verwendung von Diethylzink als Ausgangsstoff erreicht werden können.

Schwefelwasserstoff oder eine Organoschwefelverbindung wird als Ausgangsstoff für Schwefel verwendet und eine organische Manganverbindung oder komplexe organische Manganverbindung wird als Ausgangsstoff für Mangan verwendet.

Präziser wird das erfindungsgemäße Verfahren zum Aufbauen einer ZnS:Mn-Leuchtstoffschicht, die zur Verwendung in Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Komponenten geeignet ist, hauptsächlich durch die Angaben im kennzeichnenden Teil von Anspruch 1 gekennzeichnet.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zum Aufbauen von dünnen ZnS:Mn-Elektrolumineszenz-Schichten. Das neue Verfahren wird wie folgt beschrieben:

1. Die dünne ZnS:Mn-Schicht wird mittels dem ALE-Verfahren aufgebaut, d.h. es wird eine gepulste Zufuhr der Anion- und Kationausgangsstoffen in einer alternierenden Sequenz verwendet, um zu verhindern, daß die Oberfläche des sich im Reaktionsraum befindenden Substrats beiden Ausgangsstoffen gleichzeitig ausgesetzt wird. Der Aufbau- bzw. Wachstumsprozeß der dünnen Schicht umfaßt einen Verfahrensschritt, bei dem eine Zinksulfidschicht aufgebaut wird, gefolgt von einem Mangandotierungsschritt, wobei beide Verfahrensschritte in alternierender Sequenz wiederholt werden, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Für Einzelheiten des ALE-Verfahrens wird auf die US-Patentschriften Nr. 4,058,430 und 4,389,973 verwiesen.
2. Die Temperatur des Aufbauprozesses wird so kontrolliert bzw. geregelt, daß sie hoch genug ist, um zu verhindern, daß der Ausgangsstoff auf der Substratoberfläche kondensiert, und dennoch die Temperatur ausreichend niedrig gehalten wird, um eine thermische Zersetzung des Reagenzes in einer wesentlichen Menge auf der Substratoberfläche zu vermeiden. Je nach den Ausgangsstoffen beträgt die Temperatur der Substratoberfläche typischerweise 300°C bis 400°C.
3. Eine Organozinkverbindung wie Dimethylzink oder Diethylzink wird als Ausgangsstoff für Zink verwendet, und Schwefelwasserstoff oder eine Organoschwefelverbindung wie Mercaptane wird als Ausgangsstoff für Schwefel verwendet.
4. Die Ausgangsstoff für Mangan wird ausgewählt aus der Gruppe organischer Manganverbindungen oder komplexer organischer Manganverbindungen, die auf der Substratoberfläche nicht kondensieren oder eine wesentliche thermische Zersetzung erfahren, sondern statt dessen auf der Substratoberfläche eine Schicht bilden können, die typischerweise nicht dicker als eine Molekülschicht bzw. -lage ist. Wenn in der nächsten Stufe der Schwefelausgangsstoff eingeleitet wird, reagieren die adsorbierten Moleküle damit, wobei lediglich Mangan- und Schwefelatome auf der Substratoberfläche zurückgelassen werden, jedoch keine verunreinigenden Atome (zumindest keine signifikanten Mengen an verunreinigenden Atomen). Geeignete

Ausgangsstoffe sind z. B. $\text{Mn}(\text{thd})_3$ und Bis(cyclopentadienyl)mangan $\text{Mn}(\text{cpd})_2$.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die Begriffe "Organoelemente" oder "Organoelementverbindungen" oder "organische Elementverbindungen" auf Verbindungen, in denen mindestens eine organische Gruppe an das Element (Zn, Mn oder S) mittels einer oder mehrerer Kohlenstoffatome oder Kohlenstoffringe gebunden ist. Der Begriff "komplexe organische Manganverbindungen" bzw. "komplexe Organomanganverbindungen" bezieht sich auf Verbindungen, in denen mindestens eine organische Gruppe mittels Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff an Mangan gebunden ist. Diese organischen Gruppen weisen eine Kohlenwasserstoffgruppe auf (die mindestens ein Kohlenstoff- und ein Wasserstoffatom umfaßt, wie beispielsweise Alkyl, Acyl, Aryl + Halogenid und ähnliche Derivate) und weitere mögliche andere Elemente wie Halogenide, Chalkogenide oder Stickstoff, die daran gebunden sind. In dem vorliegenden Kontext werden auch an Schwefel gebundener Wasserstoff oder Kohlenstoff als organische Gruppen bildend angesehen.

Organozinkverbindungen, die zur Verwendung als die Zinkvorstufe geeignet sind, umfassen Dialkylverbindungen, z. B. Dipentylzink $((\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Zn})$, Diisopropylzink $((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Zn})$ und tertiäres Dibutylzink $((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Zn})$ und andere Dialkylverbindungen, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome in ihrer Alkylkohlenstoffkette aufweisen, und Diarylverbindungen, z. B. Diphenylzink $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Zn})$. Besonders geeignet hierbei sind die einfachsten Dialkylverbindungen, wie Dimethylzink $((\text{CH}_3)_2\text{Zn})$ und Diethylzink $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn})$. Weitere mögliche Verbindungen bieten sich durch Organozinkverbindungen an, deren funktionelle Gruppen an andere Elemente (Halogene, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) gebunden sind, wie z. B. Di-3-mercaptopropylzink $((\text{C}_3\text{H}_7\text{SH})_2\text{Zn})$ und Di-4-Methoxybutylzink $((\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO})_2\text{Zn})$, oder z. B. Dialkylverbindungen, die mit Ethern oder Aminen Komplexverbindungen bilden, wie Dimethylzink-1,4-dioxan $((\text{CH}_3)_2\text{Zn} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)$.

Schwefelwasserstoff als die Schwefelvorstufe in dem Verfahren kann beispielsweise ersetzt werden durch Schwefelkohlenstoff (CS_2) oder eine Dialkylschwefelverbindung wie z. B. Dimethylschwefel ($\text{S}(\text{CH}_3)_2$) und Diethylschwefel ($\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), oder mit Mercaptanen wie z. B. Methylmercaptan (HSCCH_3) und t-Butylmercaptan ($\text{HSC}(\text{CH}_3)_3$) oder mit Schwefelverbindungen mit einer Ringstruktur, wie beispielsweise Thiophen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) und Propylensulfid ($\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{S}$) oder mit Sulfanen, H_2S_x , für die Dihydrogendisulfid (H_2S_2), Dihydrogentrisulfid (H_2S_3) und Ausgangsstoffe davon, wie der Etherkomplex von Trithiocarbonsäure ($\text{H}_2\text{CS}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) Beispiele sind.

Als ein Ausgangsstoff für Mangan können Organo-metallverbindungen von Mangan verwendet werden, wie Kohlenwasserstoffkomplexe, z. B. Bis(cyclopentadienyl)mangan $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ $[\text{Mn}(\text{cpd})_2]$, oder Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder Carbonyl-substituierte Derivate, z. B. Bis(methylcyclopentadienyl)mangan $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ (BCPM) oder Alkyl-, Aryl-, Acyl- und Carbonylverbindungen, z. B. Tricarbonylmethylmangan $((\text{CO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3))$ oder ihre zusammengesetzten Formen und Halogenderivate, z. B. Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan $((\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3)$ (TCM), Bis(pentamethyl-cyclopentadienyl)mangan $((\text{CH}_3)_5\text{C}_5)_2\text{Mn}$ und Manganpentacarbonylbromid $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$. Brauchbare Alternativen unter Verbindungen, die mit einer Sau-

erstoffbindung gebildet werden, sind β -Diketonate und ihre Derivate, wie Bis(pentan-2,4-dithionato)mangan $(\text{Mn}(\text{acac})_2)$, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)mangan $(\text{Mn}(\text{thd})_3)$ und unter Verbindungen, die mit einer Schwefelbindung gebildet werden, sind brauchbare Alternativen Carbamate, z. B. Mangandibutylthiocarbamat $(\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCS}_2)$ oder Xanthate wie z. B. Mangan-n-butylxanthat $(\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2)_2)$, Mangan-n-butylxanthat.

Wie aus der vorherigen Beschreibung hervorgeht, wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die ZnS:Mn -Leuchtstoffschicht unter Verwendung von Organozinkverbindungen, Schwefelwasserstoff oder Organoschwefelverbindungen und organischen Manganverbindungen oder komplexen organischen Manganverbindungen als Ausgangsstoffen auf einem in einem Reaktionsraum platierten Substrat gezüchtet bzw. aufgebaut.

Mittels der vorliegenden Erfindung kann eine Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Komponente hergestellt werden, die

- ein Substrat;
- eine Ionendiffusionsspererschicht, die möglicherweise auf dem Substrat gebildet wird,
- ein als Muster ausgebildeter Satz darauf gebildeter bzw. geformter erster Elektroden,
- eine auf dem Elektrodenmuster gebildete erste Isolierschicht,
- eine ZnS:Mn -Leuchtstoffschicht, die auf der Isolierschicht aufgebaut ist,
- eine auf der Leuchtstoffschicht abgeschiedene zweite Isolierschicht, und
- ein als Muster ausgebildeter Satz zweiter Elektroden, die auf der zweiten Isolierschicht gebildet sind,

umfaßt.

Am besten geeignet als Substrat einer Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Komponente sind Glas, Al_2O_3 oder Silizium. Die Ionendiffusionsspererschicht kann beispielsweise hergestellt sein aus Al_2O_3 oder einem Oxid von Silizium. Darüber hinaus sind der erste und zweite ausgerichtete Satz von auf dem Substrat gebildeten Elektroden aus einem leitenden Material hergestellt, wobei eine besonders vorteilhafte Wahl beispielsweise Indium-Zinnoxid, geeignet dotiertes Zinkoxid, Al, W oder Mo ist. Die Elektroden werden hergestellt, indem eine geeignete Schicht auf dem Substrat mittels herkömmlicher Techniken abgeschieden und/oder als Muster ausgebildet wird. Die auf den Elektroden gebildete erste Isolierschicht kann aus einem Metalloxid oder einer Kompositstruktur von Metalloxiden wie einer Aluminiumoxid-Titanoxid-Mehrschicht-Struktur hergestellt sein. Auf der ersten Isolierschicht wird die eigentliche Leuchtstoffschicht aufgebaut, d. h. die ZnS:Mn -Schicht, wobei die zuvor beschriebenen Techniken verwendet werden. Auf der anderen Seite der Leuchtstoffschicht wird eine zweite Isolierschicht gebildet, die auf der Leuchtstoffschicht gebildet wird, die beispielsweise eine Aluminiumoxid-Titanoxid-Mehrschicht-Struktur umfassen kann, und auf der der Satz zweiter Elektroden dann geformt und als Muster ausgebildet wird.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann die zuvor beschriebene Basisstruktur modifiziert werden, indem eine zweite Leuchtstoffschicht zwischen der ZnS:Mn -Leuchtstoffschicht und der unter oder über der Leuchtstoffschicht abgeschiedenen Iso-

lierschicht aufgebaut wird. Diese zweite Leuchtstoffschicht wird vorteilhafterweise durch eine SrS:Ce - oder ZnS:Mn -Leuchtstoffschicht gebildet. Zwischen der ZnS:Mn -Leuchtstoffschicht und der zweiten Leuchtstoffschicht, die unter oder über der ersten Leuchtstoffschicht aufgebaut wird, kann falls gewünscht, eine zweite Isolierschicht abgeschieden werden.

Die vorliegende Erfindung bietet signifikante Vorteile im Vergleich sowohl zu dem herkömmlichen ALE-Verfahren zur Bildung elektrolumineszenter ZnS:Mn -Schichten (Chlorid-Verfahren) als auch der Verwendung von Zinkoxyacetat.

Die erfindungsgemäße elektrolumineszente ZnS:Mn -Struktur stellt die zur Steuerspannung symmetrische Lichtemissionseigenschaft bereit, die für die Kontrolle bzw. Steuerung von Grauskala-Displays entscheidend ist. Ein Vergleich der Eigenschaften, die für die erfindungsgemäße in Beispiel 1 hergestellte EL-Dünnschicht-Struktur und der für die nach herkömmlichen Techniken wie in den Beispielen 1 und 4 angegebenen hergestellten Struktur aufgezeichnet wurden, macht es offensichtlich, daß man mit der vorliegenden Erfindung eine stark verbesserte und symmetrischere Lichtemission erhält.

Die Luminanz des Displays, bei dem eine erfindungsgemäße ZnS:Mn -Elektrolumineszenz-Struktur verwendet wurde, verschlechtert sich langsamer und das Display zeigt einen geringeren Grad an Einbrennmustern, was an der geringeren Rate der Luminanzverschlechterung einzelner Pixels während längerer Anwendung beruht.

In dem erfindungsgemäßen ALE-Verfahren zur Bildung einer elektrolumineszenten ZnS:Mn -Struktur erlaubt es die Verwendung eines organischen Ausgangsstoffes, die Substrattemperatur klar unterhalb des Erweichungspunktes von Sodakalkglas zu halten, wodurch ökonomische Verluste aufgrund von Verwerfungen des Glassubstrates vermieden werden.

Eine Mehrzahl von Organozinkverbindungen sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten, und ihr hoher Dampfdruck erleichtert eine direkte Zufuhr in den Reaktor mittels eines Pulsventils, ohne daß es notwendig ist, das System mit zusätzlichen Kühl-, Heiz- oder Rührvorrichtungen auszustatten. Verglichen mit dem Hochtemperatur-Pulsventil-Dosiersystem, das bei der Verwendung von Zinkchlorid erforderlich ist, ist dieses Merkmal ein entscheidender Vorteil. Darüber hinaus ist ein flüssiger Ausgangsstoff einfacher zu handhaben als ein fester, hygroskopischer Ausgangsstoff wie ZnCl_2 .

Eine Reihe der zuvor genannten organischen Manganverbindungen oder Komplexverbindungen wie $\text{Mn}(\text{thd})_3$ sind Feststoffe. Obwohl sie es erforderlich machen, daß das System mit einem Hochtemperatur-Pulsventil-Dosierungssystem ausgestattet ist, wenn sie in dem ALE-Verfahren verwendet werden, bieten sie im Vergleich zur Verwendung von Manganchlorid eindeutig höhere Dampfdrücke bei niederen Temperaturen. Einige Verbindungen, wie z. B. TCM sind bei Raumtemperatur flüssig, was ihr direktes Pulsen durch ein Pulsventil erleichtert.

Im folgenden wird die Erfindung mit Hilfe einiger beispielhafter Ausführungsformen, die in den beigefügten Zeichnungen veranschaulicht sind, ausführlicher behandelt wobei

Fig. 1a die graphische Darstellung der Luminanz als Funktion der Zeit zeigt, und zwar sowohl für Steuerspannungspolaritäten einer ZnS:Mn -Mehrschicht-Struktur, die gemäß herkömmlicher Techniken mittels

Schwefelwasserstoff, Zinkchlorid und Manganchlorid als Ausgangsstoffe aufgebaut wurde: die obere Luminanzkurve entspricht der positiven Steuerspannungspolarität der Al-Elektrode und die untere Kurve der negativen Steuerspannungspolarität der A)-Elektrode;

Fig. 1b zeigt eine graphische Darstellung der Luminanz als Funktion der Zeit sowohl für Steuerspannungspolaritäten einer ZnS:Mn -Mehrschicht-Struktur, die mittels Schwefelwasserstoff, Diethylzink und $\text{Mn}(\text{thd})_3$ als Ausgangsstoffe aufgebaut wurde: eine Luminanzkurve entspricht der positiven Steuerspannungspolarität der Al-Elektrode und die andere Kurve der negativen Steuerspannungspolarität der Al-Elektrode, wobei beide Kurven völlig miteinander übereinstimmen bzw. zusammenfallen;

Fig. 2 zeigt eine Querschnittsansicht einer EL-Komponente, die von unten nach oben die übereinander angeordneten Schichten umfaßt:

Glas/Ionendiffusionssperre/ $\text{TTO}/\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z/\text{ZnS:Mn}/\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z/\text{Al}$;

Fig. 3a zeigt eine graphische Darstellung der Einschalt-Steuerspannungsdrift während der Alterung der Komponenten, wenn die ZnS:Mn -Mehrschicht-Struktur gemäß der herkömmlichen Technik mittels Schwefelwasserstoff, Zinkchlorid und Manganchlorid als Ausgangsstoffe aufgebaut wird;

Fig. 3b zeigt eine graphische Darstellung der Einschalt-Steuerspannungsdrift während der Alterung der Komponenten, wenn die ZnS:Mn -Struktur mittels Schwefelwasserstoff, Diethylzink und $\text{Mn}(\text{thd})_3$ als Ausgangsstoffe aufgebaut wird;

Fig. 4a zeigt eine graphische Darstellung der Luminanzverschlechterung während der Alterung der Komponenten, wenn die ZnS:Mn -Mehrschicht-Struktur gemäß der herkömmlichen Technik mittels Schwefelwasserstoff, Zinkchlorid und Manganchlorid als Ausgangsstoffe aufgebaut wird; und

Fig. 4b zeigt eine graphische Darstellung der Luminanzverschlechterung während der Alterung der Komponenten, wenn die ZnS:Mn -Struktur mittels Schwefelwasserstoff, Diethylzink und $\text{Mn}(\text{thd})_3$ als Ausgangsstoffe aufgebaut wird.

Beispiele

Beispiel 1

Aufbauen von ZnS:Mn -Leuchtstoff für TFEL-Komponenten mittels ALE unter Verwendung von Schwefelwasserstoff, Diethylzink und $\text{Mn}(\text{thd})_3$ als Ausgangsstoffe bzw. Schwefelwasserstoff und Chloriden als Ausgangsstoffe in einem vergleichenden Verfahren

Die in dem Beispiel hergestellte Dünnschicht- bzw. Dünnschicht-Struktur der TFEL-Komponente ist in Fig. 2 gezeigt. Unter Bezugnahme auf das Diagramm wird die Leuchtstoffschicht der TFEL-Komponente auf einem Sodakalkglassubstrat 1 aufgebaut, auf dessen Oberfläche zuerst eine Al_2O_3 -Ionendiffusionssperre 2 und ein ITO-Leiternmuster 3 hergestellt wird. Mittels ALE wird auf der ITO-Leiterschicht eine Isolierschicht 4 aus einer $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ -Oxidverbindung aufgebaut, wobei Aluminiumchlorid, Titanchlorid und Wasser als Reagentien verwendet werden. Als nächstes wird eine ZnS:Mn -Leuchtstoffschicht 5 mittels zweier verschiedener Verfahren aufgebaut: A) unter Verwendung von Schwefelwasserstoff, pulverisiertem Zinkchlorid und

MnCl₂ als Reagentien bei einer Verfahrenstemperatur beim Aufbau von 510°C und B) unter Verwendung von Schwefelwasserstoff, flüssigem Diethylzink und Mn(thd)₃ als Reagentien bei einer Verfahrenstemperatur beim Aufbau von 350°C. Zinksulfid wird zuerst für N Zyklen abgeschieden, wobei die Oberfläche des Glassubstrates einer Reihe von Reagenzpulsen N × (Zinkvorstufe + Schwefelwasserstoff) unterzogen wird, wonach die Oberfläche des Glassubstrates einer anderen Reihe von Reagenzpulsen M × (Manganvorstufe + Schwefelwasserstoff) unterzogen wird. Die Pulssequenzen werden L-mal wiederholt, bis die gewünschte Dicke der Leuchtstoffschicht erreicht ist. Der Druck der Reaktionskammer wird auf 1,5 Torr eingestellt. Auf der Leuchtstoffschicht wird als nächstes mittels ALE eine Al_xTi_yO_z-Isolierschicht abgeschieden. Auf der Isolierschicht wird ein Al-Leitermuster 7 hergestellt.

Wenn das auf der Chloridvorstufe basierende Verfahren A verwendet wird und die Prozeßparameter auf N = 120, M = 1 und L = 50 festgesetzt werden, wird eine Leuchtstoffschicht mit einer Dicke von 730 nm und einer maßgebenden bzw. dominanten Wellenlänge von 582 nm erhalten. In einem Testaufbau mehrerer durch eine 60 Hz Wechselstrom-Spannung angetriebener bzw. gesteuerter Komponenten betrug die gemessene mittlere Luminanz L₄₀ = 440 cd/m² und die Lichtleistung η_{40} = 2,9 lm/W. Luminanz und Lichtleistung werden mittels einer konstanten Steuerspannung aufgezeichnet, deren Wert so bestimmt wurde, daß nach einem ersten Einbrenn-Alterungszyklus von 23 Stunden mit einer Steuerspannung von 600 Hz die Einschaltspannung der Komponente um 40 V (= V₄₀) überschritten wurde. Die Komponenteneinschaltspannung wird definiert als die Steuerspannung, bei der die Leuchtstoffluminanz 1 cd/m² beträgt.

Fig. 1a zeigt die steuerspannungsabhängige Symmetrie der Lichtemission der Komponente, Fig. 3a ist eine graphische Darstellung der Einschaltspannungsdrift während der Alterung und Fig. 4a zeigt die Verschlechterung des Luminanzniveaus L₄₀ während des Alterns. Das Altern wurde mittels einer Steuerspannung von 600 Hz durchgeführt und das Luminanzniveau L₄₀ wurde bei einer konstanten Steuerspannung V₄₀ gemessen, die während des ersten Alterungszyklus bestimmt wurde (siehe obige Ausführungen).

Wenn das erfindungsgemäße Verfahren gemäß B verwendet wurde und die Verfahrensparameter als N = 100, M = 1 und L = 177 festgesetzt wurden, wird eine Leuchtstoffschicht mit einer Dicke von 770 nm und einer dominanten Wellenlänge von 584 nm erhalten. Wenn sie einer ähnlichen Alterung unterzogen und wie zuvor beschrieben gemessen wurden, zeigten die Komponenten eine mittlere Luminanz L₄₀ = 430 cd/m² und eine Lichtleistung η_{40} = 2,9 lm/W. Fig. 1b zeigt die steuerspannungsabhängige Symmetrie der Lichtemission der Komponente, Fig. 3b ist eine graphische Darstellung der Einschaltspannungsdrift während der Alterung und Fig. 4b zeigt die Verschlechterung des Luminanzniveaus L₄₀ während des Alterns.

Dieses Beispiel beweist, daß man mit dem ZnS:Mn-Verfahren gemäß einer Ausführungsform der Erfindung eine verbesserte Leistung bzw. verbesserte Eigenschaften der Komponenten erhält gegenüber derjenigen, die man bei der Verwendung eines herkömmlichen Verfahrens auf der Basis einer Chloridvorstufe erhält: Der Lichtausstoß ist symmetrisch bezüglich der Steuerspannungspolarität und das Luminanzniveau und die Einschaltspannung der Komponente weisen eine höhere

Stabilität auf.

Beispiel 2

Aufbauen von ZnS:Mn-Leuchtstoff für TFEL-Komponenten mittels ALE unter Verwendung von Schwefelwasserstoff, Diethylzink und Bis(cyclopentadienyl)mangan Mn(cpd)₂ als Ausgangsstoffe

Bei diesem Verfahren wird die Leuchtstoffschicht einer TFEL-Komponente auf einem Sodakalkglassubstrat aufgebaut, dessen Oberfläche mit einer Al₂O₃-Ionen-diffusionssperrschicht und einem ITO-Leitermuster bedeckt ist. Auf dem ITO-Leitermuster wird mittels ALE eine Al_xTi_yO_z-Verbindungsoxid-Isolierschicht auf dieselbe Weise wie in dem vorigen Beispiel 1 beschrieben ist, aufgebaut, wobei Aluminiumchlorid, Titanchlorid und Wasser als Reagentien verwendet werden. Die Zinksulfidmatrix der Leuchtstoffschicht wird bei 350°C Oberflächentemperatur des Substrates aufgebaut, wobei flüssiges Diethylzink und Schwefelwasserstoff als Ausgangsstoffe verwendet werden. Das Dotieren mit Mangan wird durch sequentiell gepulste Zufuhr von Mn(cpd)₂ und Schwefelwasserstoff durchgeführt. Zinksulfid wird in 100 Zyklen abgeschieden, wobei die Oberfläche des Glassubstrates einer Reihe von Reagenzpulsen von 100 × (Diethylzink + Schwefelwasserstoff) unterzogen wird, nach denen die Oberfläche des Glassubstrates einer anderen Reihe von Reagenzpulsen von 1 × (Mn(cpd)₂ + Schwefelwasserstoff) ausgesetzt wird. Die Pulssequenzen werden 122-mal wiederholt, bis die gewünschte Dicke der Leuchtstoffschicht erreicht ist. Auf der Leuchtstoffschicht wird als nächstes mittels ALE eine ähnliche Al_xTi_yO_z-Isolierschicht wie in Beispiel 1 abgeschieden. Auf der Isolierschicht wird ein Al-Leitermuster hergestellt. Die Mehrschicht-Struktur der so erhaltenen TFEL-Komponente ist in Fig. 2 dargestellt.

Wenn das zuvor beschriebene Verfahren verwendet wird, wird eine Leuchtstoffschicht mit einer Dicke von 530 nm und einer dominanten Wellenlänge von 580 nm erhalten. In einem Testaufbau, bei dem die hergestellte Komponente mit einer 60 Hz Wechselstrom-Spannung gesteuert wurde, betrug die gemessene Luminanz L₄₀ = 250 cd/m² und die Lichtleistung η_{40} = 2,3 lm/W. Luminanz und Lichtleistung wurden mittels einer konstanten Steuerspannung aufgezeichnet, deren Wert (V₄₀) auf 40 V über der Komponenteneinschaltspannung eingestellt wurde, die nach einem Initial-Einbrenn-Alterungszyklus von 7 Stunden mit 1 kHz Steuerspannung gemessen wurde. Die Komponenteneinschaltspannung wird definiert als die Steuerspannung, bei der die Leuchtstoffluminanz 1 cd/m² beträgt. Wenn die Komponente auf die Art und Weise wie in Beispiel 1 gealtert wurde, veränderte sich die Einschaltspannung weniger als 2 V von dem Level, der am Ende der ersten 7 Stunden des Alterungszyklus bis zum Ende der 250 Stunden Alterungszyklus gemessen wurde und die gemessene Luminanz L₄₀ sank um 13%. Der Lichtausstoß blieb wie in Fig. 1 gezeigt ist, symmetrisch.

Wenn das Testergebnis mit äquivalenten EL-Komponenten verglichen wird, die Isolier- bzw. Leuchtstoffschichten aufweisen, die die gleiche Dicke wie in diesem Beispiel aufweisen, ist zu sehen, daß mit dem in diesem Beispiel beschriebenen Verfahren im Rahmen der erreichbaren Meßabweichung dieselben L₄₀- und η_{40} -Werte erreicht werden wie mit den Verfahren A und

B von Beispiel 1. Während der Alterung änderte sich die Einschaltspannung in den Komponenten, die mit dem Verfahren dieses Beispiels hergestellt wurden, viel weniger (etwa 10 V) als in Komponenten, die mit den Verfahren von Beispiel 1 hergestellt wurden. Die Luminanz verschlechterte sich um denselben Betrag (13%) in Komponenten, die mit dem Verfahren dieses Beispiels und Verfahren B von Beispiel 1 hergestellt wurden, während Komponenten, die durch das Verfahren A von Beispiel 1 hergestellt wurden, eine raschere Luminanzverschlechterung (23%) zeigten.

Dieses Beispiel beweist, daß auch das ZnS:Mn-Verfahren gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung eine verbesserte Komponentenleistung bzw. -eigenschaften gegenüber denjenigen ergibt, die bei der Verwendung eines auf einer Chloridvorstufe basierenden Verfahrens erhalten werden: der Lichtausstoß ist bezüglich der Steuerspannungspolarität symmetrisch und das Luminanzniveau der Display-Komponente zeigt eine höhere Stabilität.

Beispiel 3

Aufbauen von ZnS:Mn-Leuchtstoff für TFEL-Komponenten mittels ALE unter Verwendung von t-Butyl-mercaptan, Dimethylzink und Bis(methylcyclopentadienyl)-mangan (BCPM) als Ausgangsstoffe

In diesem Verfahren wird die Leuchtstoffschiicht einer TFEL-Komponente auf einem Sodakalkglassubstrat aufgebaut, dessen Oberfläche mit einer Al_2O_3 -Ionendifusionssperrschicht und einem ITO-Leitermuster bedeckt ist. Auf dem ITO-Leitermuster ist mittels ALE eine $Al_xTi_yO_z$ -Verbindungsoxid-Isolierschicht aufgebaut, und zwar auf dieselbe Weise in den vorherigen Beispielen 1 und 2 beschrieben ist, wobei Aluminiumchlorid, Titanchlorid und Wasser als Reagentien verwendet wurden. Die Zinksulfidmatrix der Leuchtstoffschiicht wird bei 300°C Substrattemperatur unter Verwendung von flüssigem Dimethylzink und t-Butyl-mercaptan als Ausgangsstoffe aufgebaut. Dotieren mit Mangan wird durch sequentielle gepulste Zufuhr von Bis(methylcyclopentadienyl)mangan und Schwefelwasserstoff erreicht. Zinksulfid wird für 100 Zyklen abgeschieden, wobei die Oberfläche des Glassubstrates einer Reihe von Reagenzpulsen von 100 × (Dimethylzink + t-Butylmercaptan) unterzogen wird, nach denen die Glassubstratoberfläche einer anderen Reihe von Reagenzpulsen von 2 × (BCPM + t-Butylmercaptan oder Schwefelwasserstoff) unterzogen wird. Die Pulssequenzen werden 150-mal wiederholt, bis die gewünschte Dicke der Leuchtstoffschiicht erreicht ist. Auf der Leuchtstoffschiicht wird als nächstes mittels ALE eine ähnliche $Al_xTi_yO_z$ -Isolierschicht wie in den Beispielen 1 und 2 abgeschieden. Auf der Isolierschicht wird ein Al-Leitermuster hergestellt. Die Mehrschichtstruktur der so erhaltenen TFEL-Komponente ist in Fig. 2 dargestellt.

Beispiel 4

Aufbauen von ZnS:Mn-Leuchtstoff für TFEL-Komponenten mittels ALE unter Verwendung von Schwefelwasserstoff, Zinkoxyacetat und $Mn(thd)_3$ als Ausgangsstoffe

In diesem Verfahren wird die Leuchtstoffschiicht einer TFEL-Komponente auf einem Sodakalkglassubstrat

aufgebaut, dessen Oberfläche mit einer Al_2O_3 -Ionendifusionssperrschicht und einem ITO-Leitermuster bedeckt ist. Auf dem ITO-Leitermuster wird mittels ALE eine $Al_xTi_yO_z$ -Verbindungsoxid-Isolierschicht auf dieselbe Weise wie in den vorherigen Beispielen 1 bis 3 beschrieben ist, unter Verwendung von Aluminiumchlorid, Titanchlorid und Wasser als Reagentien, aufgebaut. Die Zinksulfidmatrix der Leuchtstoffschiicht wird aufgebaut, wobei pulverisiertes, kristallines Zinkoxyacetat ($Zn_4(OAC)_6$) und Schwefelwasserstoff als Ausgangsstoffe verwendet werden. Dotieren mit Mangan wird durch sequentielle gepulste Zufuhr von $Mn(thd)_3$ und Schwefelwasserstoff erreicht. Zinksulfid wird N Zyklen lang abgeschieden, wobei die Oberfläche des Glassubstrates einer Reihe von Reagenzpulsen N × (Zinkoxyacetat + Schwefelwasserstoff) unterzogen wird, nach denen die Glassubstratoberfläche einer weiteren Reihe von Reagenzpulsen M × ($Mn(thd)_3$ + Schwefelwasserstoff) unterzogen wird. Die Impulssequenzen werden L-mal wiederholt, bis die gewünschte Dicke der Leuchtstoffschiicht erreicht ist. Auf der Leuchtstoffschiicht wird als nächstes mittels ALE eine ähnliche $Al_xTi_yO_z$ -Isolierschicht wie in den Beispielen 1 bis 3 abgeschieden. Auf der Isolierschicht wird ein Al-Leitermuster hergestellt. Die Mehrschichtstruktur der so erhaltenen TFEL-Komponente ist in Fig. 2 dargestellt.

Wenn das zuvor beschriebene Verfahren bei einer Substrattemperatur von 350°C unter einem Druck der Reaktionskammer von 1,5 Torr verwendet wird und die Verfahrensparameter als N = 15, M = 1 und L = 100 festgesetzt werden, wird eine Leuchtstoffschiicht mit einer Dicke von 480 nm und einer dominanten Wellenlänge von 580 nm erhalten. Die Luminanz der Schicht bleibt eindeutig schlechter als diejenige der Komponenten, die mittels des Abscheidungsverfahrens der Beispiele 1 und 2 hergestellt wurden. Wenn ein ähnlicher Testaufbau wie in den Beispielen 1 und 2 verwendet wird, betrug das gemessene Luminanzmaximum $L_{40} = 100$ cd/m² und die Lichtleistung $\eta_{40} = 0,8$ lm/W. Die Lichtausstoßpulse waren im wesentlichen asymmetrisch (35–45% bei Al+, 55–65% bei Al–) im Vergleich zu den in den Beispielen 1B und 2 erhaltenen Ergebnissen, bei denen die erfindungsgemäßen Ausgangsstoffe verwendet wurden.

Dieses Beispiel beweist, daß die außergewöhnlich vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leuchtstoffschiicht nicht mittels eines herkömmlichen Verfahrens zum Aufbauen von ZnS:Mn-Schichten unter Verwendung von Schwefelwasserstoff, Zinkoxyacetat und $Mn(thd)_3$ als Ausgangsstoffe erreicht werden können.

Beispiel 5

Aufbauen von ZnS:Mn-Leuchtstoff für TFEL-Komponenten mittels ALE unter Verwendung von Schwefelwasserstoff, Zinkchlorid und $Mn(thd)_3$ als Ausgangsstoffe

In diesem Verfahren wird die Leuchtstoffschiicht einer TFEL-Komponente auf einem Sodakalkglassubstrat aufgebaut, dessen Oberfläche mit einer Al_2O_3 -Ionendifusionssperrschicht und einem ITO-Leitermuster bedeckt ist. Auf dem ITO-Leitermuster wird mittels ALE eine $Al_xTi_yO_z$ -Verbindungsoxid-Isolierschicht auf dieselbe Weise wie in den vorherigen Beispielen 1 bis 4 beschrieben ist, unter Verwendung von Aluminiumchlorid, Titanchlorid und Wasser als Reagentien, aufgebaut.

Die Zinksulfidmatrix der Leuchtstoffschicht wird auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 aufgebaut, wobei pulverisiertes, kristallines Zinkchlorid und Schwefelwasserstoff als Ausgangsstoffe verwendet werden. Dotieren mit Mangan wird durch sequentielle gepulste Zufuhr von $Mn(thd)_3$ und Schwefelwasserstoff erreicht. Zinksulfid wird N Zyklen lang abgeschieden, wobei die Oberfläche des Glassubstrates einer Reihe von Reagenzpulsen $N \times$ (Zinkchlorid + Schwefelwasserstoff) unterzogen wird, nach denen die Glassubstratoberfläche einer weiteren Reihe von Reagenzpulsen $M \times$ ($Mn(thd)_3$ + Schwefelwasserstoff) unterzogen wird. Die Impulssequenzen werden L-mal wiederholt, bis die gewünschte Dicke der Leuchtstoffschicht erreicht ist. Auf der Leuchtstoffschicht wird als nächstes mittels ALE eine ähnliche $Al_xTi_yO_z$ -Isolierschicht wie in den Beispielen 1 bis 4 abgeschieden. Auf der Isolierschicht wird ein Al-Leitermuster hergestellt. Die Mehrschichtstruktur der so erhaltenen TFEL-Komponente ist in Fig. 2 dargestellt.

Wenn das zuvor beschriebene Verfahren bei einer Substratoberflächentemperatur von $450^\circ C$ unter einem Druck der Reaktionskammer von 1,5 Torr verwendet wird und die Verfahrensparameter als $N = 120$, $M = 10$ und $L = 29$ festgesetzt werden, wird eine Leuchtstoffschicht mit einer Dicke von 450 nm und einer dominanten Wellenlänge von 580 nm erhalten. Die Luminanz der Schicht bleibt eindeutig schlechter als diejenige der Komponenten, die mittels des Abscheidungsverfahrens der Beispiele 1 und 2 hergestellt wurden. Bei einem ähnlichen Testaufbau war das gemessene Luminanzmaximum hier $L_{40} = 75 \text{ cd/m}^2$.

Dieses Beispiel beweist, daß die außergewöhnlich vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leuchtstoffschicht nicht mittels eines herkömmlichen Verfahrens zum Aufbauen einer $ZnS:Mn$ -Schicht vom Zinkchlorid-Typ erreicht werden können, bei dem $MnCl_2$ als Ausgangsstoff durch $Mn(thd)_3$ ersetzt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbauen einer $ZnS:Mn$ -Leuchtstoffschicht, die zur Verwendung in Dünnfilm-Elektrolumineszenz-Komponenten geeignet ist, wobei
 - die $ZnS:Mn$ -Leuchtstoffschicht auf einem Substrat mittels des ALE-Verfahrens unter Verwendung flüchtiger Zink-, Schwefel- und Manganverbindungen als Ausgangsstoffe aufgebaut wird,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 - eine Organozinkverbindung als Ausgangsstoff für Zink verwendet wird,
 - Schwefelwasserstoff oder eine Organo-schwefelverbindung als Ausgangsstoff für Schwefel verwendet wird, und
 - eine Organomanganverbindung oder komplexe organische Manganverbindung als Ausgangsstoff für Mangan verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine einfache Alkylverbindung wie Diethylzink oder Dimethylzink als Ausgangsstoff für Zink verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $Mn(thd)_3$, TCM, $Mn(cpd)_3$ oder BCPM als Ausgangsstoff für Mangan verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß die

Dünnfilm-Elektrolumineszenz-Komponente, umfassend

- ein Substrat (1) wie Glas, Al_2O_3 oder Silizium,
- eine Ionendiffusionssperrschicht (2), die möglicherweise auf dem Substrat gebildet ist,
- einen Satz erster Elektroden (3), die auf der Ionendiffusionssperrschicht oder dem Substrat geformt und als Muster ausgebildet sind, wobei die Elektroden z. B. hergestellt sind aus Indium-Zinnoxid, dotiertem Zinkoxid, Al, W oder Mo,
- eine erste Isolierschicht (4), die auf den Elektroden durch beispielsweise eine Aluminiumoxid-Titanoxid-Mehrschichtstruktur gebildet ist,
- eine auf der ersten Isolierschicht aufgebaute $ZnS:Mn$ -Leuchtstoffschicht (5),
- eine zweite Isolierschicht (6), die auf der Leuchtstoffschicht durch beispielsweise eine Aluminiumoxid-Titanoxid-Mehrschichtstruktur gebildet ist, und
- einen Satz zweiter Elektroden (7), die auf der zweiten Isolierschicht geformt und als Muster ausgebildet sind, wobei die Elektroden beispielsweise aus Indium-Zinnoxid, geeignet dotiertem Zinkoxid oder Al hergestellt sind,

herstellbar ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der $ZnS:Mn$ -Leuchtstoffschicht (5) und der Isolierschicht (4, 6) die unter oder über der Leuchtstoffschicht abgeschieden ist, eine zweite Leuchtstoffschicht aufgebaut wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der $ZnS:Mn$ -Leuchtstoffschicht (5) und der zweiten Leuchtstoffschicht, die unter oder über der ersten Leuchtstoffschicht aufgebaut ist, eine zweite Isolierschicht abgeschieden wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Leuchtstoffschicht eine $SrS:Ce$ - oder $ZnS:Mn$ -Schicht ist.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

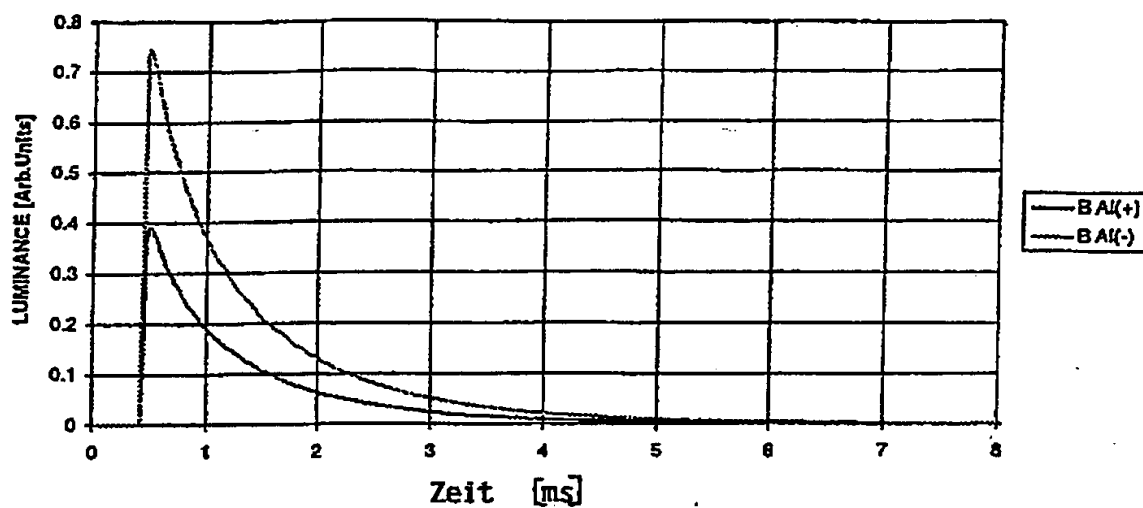


Fig. 1a

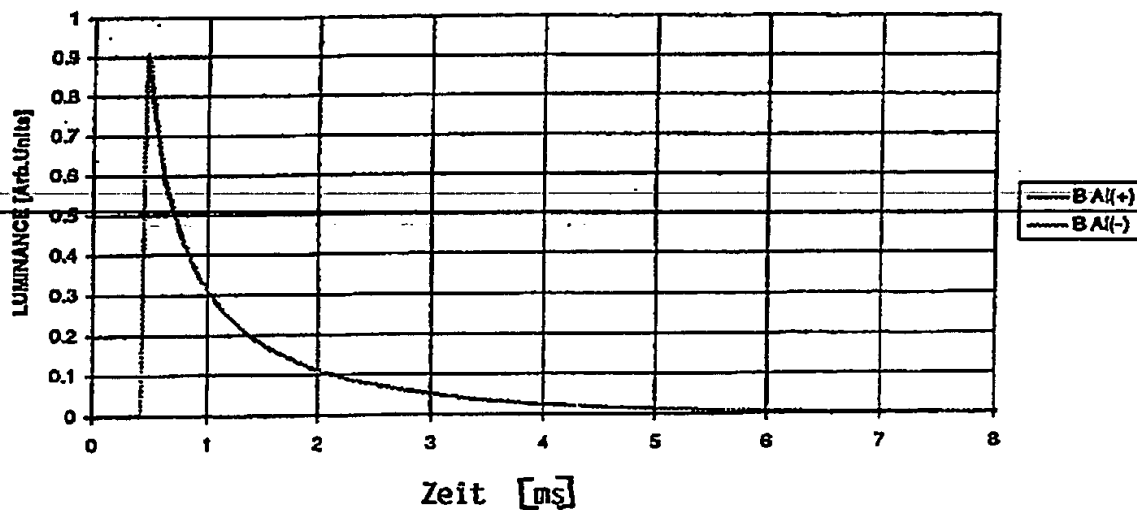


Fig. 1b

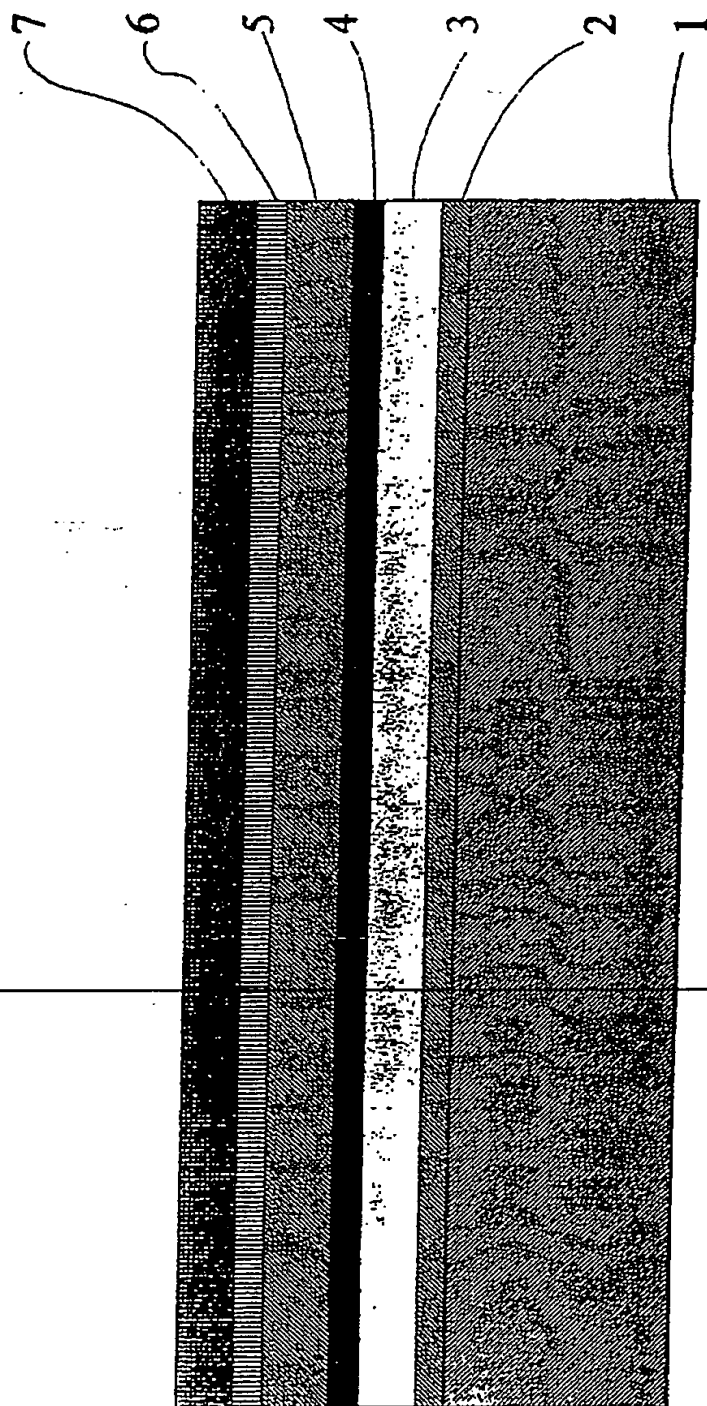


Fig. 2

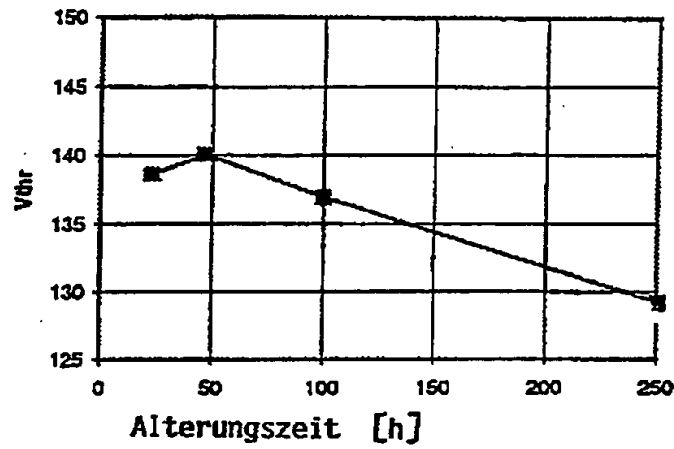


Fig. 3a

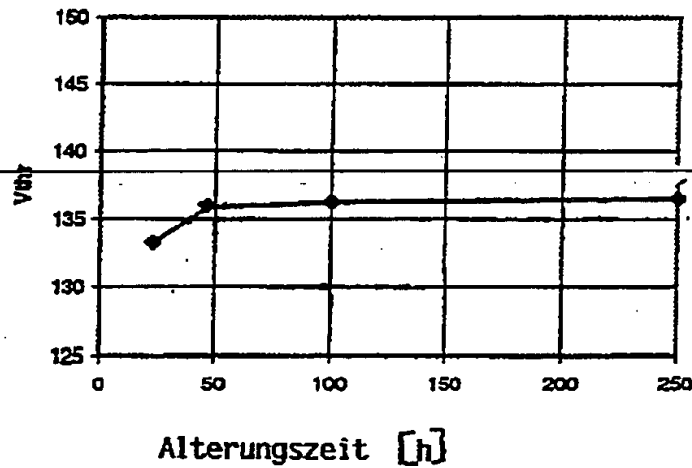


Fig. 3b

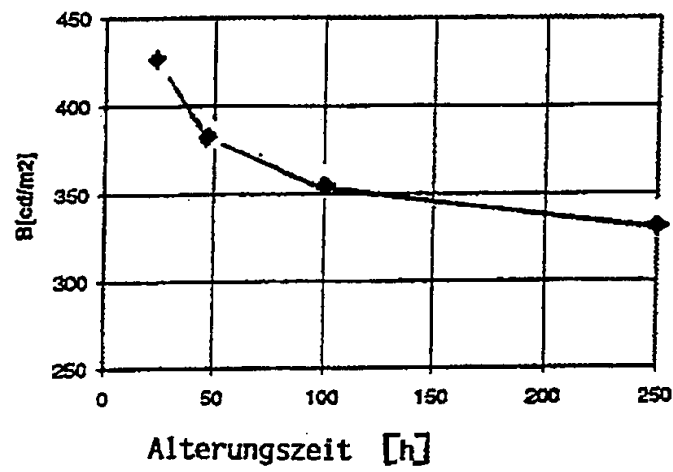


Fig. 4a

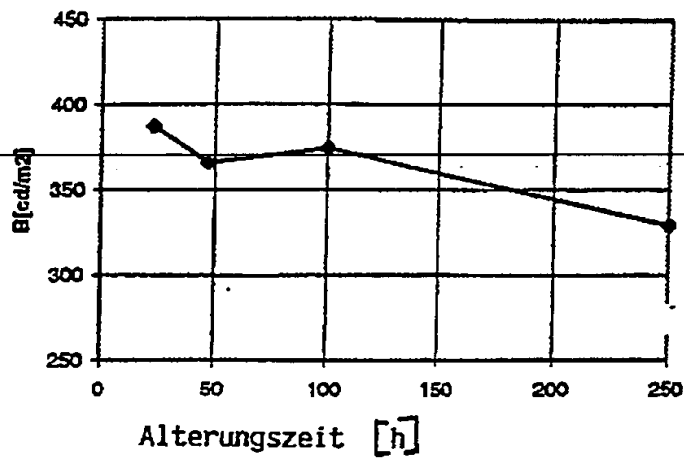


Fig. 4b